

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-207104

(P2001-207104A)

(43)公開日 平成13年7月31日(2001.7.31)

(51)Int.Cl.\*

C 0 9 D 17/00  
B 4 1 J 2/01  
B 4 1 M 5/00  
C 0 9 C 1/56  
3/10

識別記号

F I  
C 0 9 D 17/00  
B 4 1 M 5/00  
C 0 9 C 1/56  
3/10  
C 0 9 D 11/00

テーマコード(参考)  
2 C 0 5 6  
E 2 H 0 8 6  
4 J 0 3 7  
4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-14437(P2000-14437)

(22)出願日

平成12年1月24日(2000.1.24)

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 安井 健悟

茨城県鹿島郡波崎町柳川2710

(72)発明者 穴澤 こず恵

千葉県旭市二5486-1

(72)発明者 田中 正夫

千葉県佐原市佐原イ3556-16

(74)代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性顔料分散体、ならびに水性記録液

(57)【要約】

【課題】黒色度と分散性および分散性安定性に優れたカーボンブラックの水性分散体とその製造方法、該水性顔料分散体を用いた貯蔵安定性、鮮明性、印字濃度に優れた水性記録液を提供する。

【解決手段】少なくともカーボンブラックと、架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物の酸価が70～95であり、かつカーボンブラック100重量部に対する架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物の使用量が20～30重量部であることを特徴とする水性顔料分散体、もしくは、少なくともカーボンブラックと、架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物の酸価が60～80であり、かつカーボンブラック100重量部に対する架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物の使用量が30～40重量部であることを特徴とする水性顔料分散体である。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともカーボンブラックと、架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物が、酸価が70～95の架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物であり、かつカーボンブラック100重量部に対する架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物の使用量が20～30重量部であることを特徴とする水性顔料分散体。

【請求項 2】 架橋性基がグリシジル基である請求項1記載の水性顔料分散体。

【請求項 3】 少なくともカーボンブラックと、架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物の酸価が60～80であり、かつカーボンブラック100重量部に対する架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物の使用量が30～40重量部であることを特徴とする水性顔料分散体。

【請求項 4】 アニオン性基含有有機高分子化合物が自己水分散性である請求項1～3記載の水性顔料分散体。

【請求項 5】 アニオン性基含有有機高分子化合物が、少なくともアクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルおよびメタクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルからなる群から選ばれる1以上の化合物を重合した重合単位を含有するアニオン性基含有有機高分子化合物である請求項1～4記載の水性顔料分散体。

【請求項 6】 アニオン性基含有有機高分子化合物が、少なくともアクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルおよびメタクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルからなる群から選ばれる1以上の化合物とスチレンとを重合した重合単位を含有するアニオン性基含有有機高分子化合物である請求項1～4記載の水性顔料分散体。

【請求項 7】 顔料がアニオン性基含有有機高分子化合物によって被覆されている請求項1～6記載の水性顔料分散体。

【請求項 8】 カーボンブラックが、この10部を蒸留水100部に分散したときのpHが6～8である請求項7記載の水性顔料分散体。

【請求項 9】 請求項1～9記載の水性顔料分散体を含有することを特徴とする水性記録液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性顔料分散体と該顔料分散体を用いた水性記録液に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、サインペン、水性マーカー等の筆記具や、インクジェットプリンターのインクには、色材として染料が用いられてきた。染料を用いた記録液は着

2

色力や鮮明性で優れているが、耐光性や耐水性等に問題を有していた。

【0003】耐光性及び耐水性の問題を解決するため、近年、上述した用途分野において色材の染料から顔料への転換が活発に検討されている。当該分野、特にインクジェットプリンタ用インクの分野において顔料を色材として使用するには、固一液二相系である顔料分散体における非常に高いレベルの分散性および分散安定性が必要とされている。かかる高度の分散性および分散安定性を達成するための手段として、特開平9-151342号公報に顔料をアニオン性基含有有機高分子化合物で被覆したマイクロカプセル化顔料分散体が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】カーボンブラックを上記公報に記載の手法でマイクロカプセル化して得た顔料水性分散体を用いて作成したインクジェットプリンタ用インクは、優れた耐水性や耐擦過性等を示すが、普通紙に印字した時に浸透性が高すぎため、カーボンブラックの黒色度が十分に発揮されない場合があった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、マイクロカプセル化樹脂量を減少させると黒色度が向上するものの、一方で分散性、分散安定性が低下する傾向を認めた。そこでさらに詳細に樹脂物性の及ぼす影響を検討した結果、酸価がある特定範囲にある樹脂を特定量使用した場合にのみ黒色度が高く、かつ分散性および分散安定性の良い分散体が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】即ち本発明は、次の発明を提供するものである。

1. 少なくともカーボンブラックと、架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物が、酸価が70～95の架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物であり、かつカーボンブラック100重量部に対する架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物の使用量が20～30重量部であることを特徴とする水性顔料分散体。

2. 架橋性基がグリシジル基である上記1記載の水性顔料分散体。

3. 少なくともカーボンブラックと、架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物の酸価が60～80であり、かつカーボンブラック100重量部に対する架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物の使用量が30～40重量部であることを特徴とする水性顔料分散体。

4. アニオン性基含有有機高分子化合物

(3)

3

が自己分散性である上記1～3記載の水性顔料分散体。

【0010】5. アニオン性基含有有機高分子化合物が、少なくともアクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルおよびメタクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルからなる群から選ばれる1以上の化合物を重合した重合単位を含有するアニオン性基含有有機高分子化合物である上記1～4記載の水性顔料分散体。

【0011】6. アニオン性基含有有機高分子化合物が、少なくともアクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルおよびメタクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルからなる群から選ばれる1以上の化合物とスチレンとを重合した重合単位を含有するアニオン性基含有有機高分子化合物である上記1～4記載の水性顔料分散体。

【0012】7. 顔料がアニオン性基含有有機高分子化合物によって被覆されている上記1～6記載の水性顔料分散体。

【0013】8. カーボンブラックが、この10部を蒸留水100部に分散したときのpHが6～8である上記7記載の水性顔料分散体。

【0014】9. 上記1～9記載の水性顔料分散体を含有することを特徴とする水性記録液。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明で提供される水性分散体は、大別して次の2つである。

(1) 少なくともカーボンブラックと、架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物が、酸価が70～95の架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物であり、かつカーボンブラック100重量部に対する架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物の使用量が20～30重量部であることを特徴とする水性顔料分散体。

(2) 少なくともカーボンブラックと、架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体であって、架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物の酸価が60～80であり、かつカーボンブラック100重量部に対する架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物の使用量が30～40重量部であることを特徴とする水性顔料分散体。

【0016】本発明は、用いる高分子化合物の架橋性有無と酸価、そしてカーボンブラックと高分子化合物との重量比の関係に、黒色度と分散特性の点で、従来とは異なる特異性を見い出したことに基づくものである。

【0017】架橋性基を有する当該高分子化合物は、それに同時に含まれるアニオン性基が架橋性基と反応し得るものである場合には、それが、架橋された部分を有する様に架橋された後(架橋性基の消失後)には、同時に

(3)

4

アニオン性基に基づく酸価の一部が消費される結果、架橋前後により、好適な当該高分子化合物の酸価範囲が異なるものとなる場合が多い。

【0018】架橋性基を有する酸価80～100のアニオン性基含有有機高分子化合物は、架橋されると、通常は、酸価が70～95の架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物となる。

【0019】よって、好適なアニオン性基含有有機高分子化合物の選択に当たっては、架橋前の当該高分子化合物に基づいて選択する場合には酸価80～100のものが好ましく、一方、架橋後に相当する、架橋部分を有する当該高分子化合物で選択する場合には酸価70～95のものが好ましい。

【0020】尚、カーボンブラック100重量部に対する架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物の使用量は30～40重量部であり、カーボンブラック100重量部に対する架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物または架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物の使用量が20～30重量部である。

【0021】即ち、架橋性基の有無にかかわらず、同じ系内での比較においては、水性顔料分散体中に含まれるアニオン性基含有有機高分子化合物の酸価が高すぎる、もしくは使用量が多すぎる場合には黒色度が低下し、一方、酸価が低すぎる、もしくは使用量が少なすぎる場合には分散性、分散安定性が低下する。また酸価及び使用量の点でいずれも規定された範囲である場合には、絶対値としても好適な粒子径と黒色度も高く優れたものとなる。

【0022】本発明の水性顔料分散体で使用するアニオン性基含有有機高分子化合物(以下、単に樹脂と称する場合がある)は、アニオン性基を有していれば特に限定されるものではなく、例えばカルボキシル基、スルホン基、ホスホ基、チオカルボキシル基等のアニオン性基を含有するモノマーの一種以上と、これらアニオン性基含有モノマーと共重合し得るその他のモノマーを共重合させて得られるアニオン性基含有有機高分子化合物が挙げられる。

【0023】この様なものとしては、原料モノマーの入手のしやすさ、価格等を考慮すると、カルボキシル基またはスルホン基を含有するアニオン性基含有有機高分子化合物が好ましく、電気的中性状態とアニオン状態の共存範囲を広く制御できる点でカルボキシル基を含有するアニオン性基含有有機高分子化合物が特に好ましい。

【0024】かかるアニオン性基含有有機高分子化合物としては、架橋性基を有さないものと、架橋性基を有するものがある。架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物は、水性顔料分散体の実使用前に、この架橋性基を反応させて、その構造中に架橋部分を有する様にする。架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物

50

(4)

5

子化合物の架橋性基を架橋させないまま水性顔料分散体として用いるのは好ましくない。当然であるが、架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物は、架橋部分も有さない。

【0025】架橋部分は、例えば架橋性基と有機高分子化合物中の基が反応して形成され、架橋性基としては、有機高分子化合物中の基と反応して架橋構造を形成できるものであれば特に限定されるものではないが、分散後の後工程中で加熱等により容易に架橋反応を行わせることができると点で、グリシジル基が好ましい。

【0026】本発明において使用できるアニオン性基含有有機高分子化合物の代表例としては、架橋部分を有するアクリル酸エステル系重合体、架橋部分を有さないアクリル酸エステル系重合体、架橋部分を有するメタクリル酸エステル系重合体、架橋部分を有さないメタクリル酸エステル系重合体を挙げることができる。

【0027】カルボキシル基を含有するモノマーの例としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、4-ビニル安息香酸等の不飽和カルボン酸類；コハク酸ビニル、マレイン酸アリル、テレフタル酸ビニル、トリメリット酸アリル等の多塩基酸不飽和エステル類が挙げられる。またスルホン酸基を含有するモノマーの例としてはアクリル酸2-スルホエチル、メタクリル酸4-スルホフェニル等の不飽和カルボン酸スルホ置換アルキルまたはアリールエステル類；スルホコハク酸ビニル等のスルホカルボン酸不飽和エステル類；スチレン-4-スルホン酸等のスルホスチレン類を挙げることができる。

【0028】アニオン性基含有モノマーと共に重合し得るその他のモノマーの例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2, 3-エポキシプロピル、アクリル酸2, 3-エポキシシクロヘキシル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2, 3-エポキシプロピル、メタクリル酸2, 3-エポキシブチル、メタクリル酸ビニル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸

6

エチル、イタコン酸ベンジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-アミノエチル、アクリル酸2-アミノプロピル、アクリル酸3-アミノプロピル、アクリル酸2-(メチルアミノ)エチル、アクリル酸2-(メチルアミノ)プロピル、アクリル酸2-(エチルアミノ)エチル、アクリル酸2-(エチルアミノ)プロピル、アクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸3-(ジメチルアミノ)プロピル、等の不飽和脂肪酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ブロピルアクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジエチルアクリルアミド、N-(2-アミノエチル)アクリルアミド、N-(2-アミノプロピル)アクリルアミド、N-[2-(メチルアミノ)エチル]アクリルアミド、N-[2-(メチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、N-[3-(メチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、N-[2-(ジメチルアミノ)エチル]アクリルアミド、N-[2-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ブロピルメタクリルアミド、N-ジメチルメタクリルアミド、N-ジエチルメタクリルアミド、N-(2-アミノエチル)メタクリルアミド、N-(2-アミノプロピル)メタクリルアミド、N-(3-アミノプロピル)メタクリルアミド、N-[2-(メチルアミノ)エチル]メタクリルアミド、N-[2-(メチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N-[3-(メチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N-[2-(ジメチルアミノ)エチル]メタクリルアミド、N-[2-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、マレアミド、N, N-ジメチルマレアミド、スマラミド、N, N-ジメチルスマラミド、等の不飽和脂肪酸アミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、等の不飽和ニトリル類；酢酸ビニル、プロピオニ酸ビニル、ブタン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、オクタデカン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸アリル、プロピオニ酸アリル、ヘキサン酸アリル、デカニ酸アリル、等のカルボン酸不飽和エステル類；エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、2-ポリオキシエチレン-2-(4-ノニルフェノキシ)メチルエチルアリルエーテル等の不飽和エーテル類；スチレン、α-メチルスチレン、β-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-クロロスチレン、等ス

(5)

7

チレン類；エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、ビニルシクロヘキサン、4-ビニルシクロヘキセン、等の不飽和炭化水素類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、3-クロロプロピレン、等の不飽和ハログン化炭化水素類；4-ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、等のビニル置換複素環化合物類；上記例示モノマー中のカルボキシル基、水酸基、アミノ基等活性水素を有する置換基を含有するモノマーとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等、エポキシド類との反応生成物；上記例示モノマー中の水酸基、アミノ基等を有する置換基を含有するモノマーと酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、デカン酸、ドデカン酸等カルボン酸類との反応生成物等を挙げることができる。

【0029】かかるアニオン性基含有有機高分子化合物は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の従来より公知の種々の反応方法によって合成することができる。

【0030】アニオン性基含有有機高分子化合物が、少なくともアクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルおよびメタクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルからなる群から選ばれる1以上の化合物を重合して得られる重合単位を含有するアニオン性基含有有機高分子化合物であると、得られる水性顔料分散体の分散安定性がより向上するので好ましい。

【0031】アニオン性基含有有機高分子化合物が、少なくともアクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルおよびメタクリル酸の炭素数3～5のアルキルエステルからなる群から選ばれる1以上の化合物とスチレンとを重合して得られる重合単位を含有するアニオン性基含有有機高分子化合物であると、得られる水性顔料分散体の分散性（分散レベル）がより向上するので好ましい。

【0032】本発明に用いられるアニオン性基含有有機高分子化合物の重量平均分子量は2,000～100,000の範囲にあることが好ましく、5,000～50,000の範囲にあることが特に好ましい。

【0033】重量平均分子量が小さすぎると水性顔料分散体自体の分散安定性が低下し、大きすぎると分散体の粘度が高くなるだけでなく、分散性が低下する傾向が認められる。また重量平均分子量が小さすぎたり大きすぎる場合には、例えばインクジェットプリンタ用インクに適用した場合に、印字特性に関して悪影響を及ぼし、長期間安定した印字を行わせることが困難になる。

【0034】また本発明に用いられるアニオン性基含有有機高分子化合物の酸価は、架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物の場合には80～100が、架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物の場合には60～80が好ましい。

【0035】酸価が高すぎる場合は、黒色度を上げるた

8

めにアニオン性基含有有機高分子化合物の使用量を少なくしなくてはならず、安定な水性顔料分散体を作りにくい。また、インクジェットプリンタ用インクに適用した場合に画像の耐水性が低下する。酸価が低すぎる場合には水性顔料分散体の分散性や分散安定性が低下し、またインクジェットプリンタ用インクに適用した場合の印字安定性が悪くなる。

【0036】尚、架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物の方が、架橋性基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物に比べ、課題解決の点において、好ましい酸価がより高い範囲となる要因の一つに、架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物を架橋させて、架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物とする際に、架橋反応に伴ってアニオン性基の少なくとも一部が消費されることが考えられる。

【0037】アニオン性基含有有機高分子化合物のガラス転移点は-20～60℃の範囲にあることが好ましい。ガラス転移点が高すぎる場合には安定した印字が得にくく、低すぎる場合には耐摩擦性、耐棒積み性等の画像保存性が低下する傾向がある。

【0038】本発明の水性顔料分散体中におけるアニオン性基含有有機高分子化合物は、アニオン性基の少なくとも一部が塩基性物質によってイオン化された形態をとっていることが分散性、分散安定性の発現のうえで好ましい。この形態を呈していると、界面活性剤や分散安定剤等なしに或いは極少量で、当該有機高分子化合物が水性媒体に、安定的に分散することが可能となる上、界面活性剤や分散安定剤等の使用によるその他の技術上の不都合も解消されることになるので好ましい。本発明では、本発明で用いる当該有機高分子化合物の性質を、自己分散性と称する。

【0039】アニオン性基のうちイオン化された基の最適割合は、用いるアニオン性基含有有機高分子化合物の組成、分子量、酸価等により変化するため一意的に限定されるものではないが、所望の分散性、分散安定性が発現される範囲であればよく、通常30～100%、特に70～100%の範囲に設定されることが好ましい。このイオン化された基の割合はアニオン性基と塩基性物質のモル比を意味しているのではなく、解離平衡を考慮に入れたものである。例えばアニオン性基がカルボキシル基の場合、化学量論的に等量の強塩基性物質を用いても解離平衡によりイオン化された基（カルボキシラート基）の割合は100%未満であって、カルボキシラート基とカルボキシル基の混在状態である。

【0040】このように、アニオン性基含有有機高分子化合物の、アニオン性基の少なくとも一部をイオン化するために用いられる塩基性物質としては、公知慣用のものが挙げられるが、例えばアンモニア、第一級、第二級もしくは第三級の有機アミン（塩基性含窒素複素環化合物を含む）、水酸化アルカリ金属からなる群から選ばれ

(6)

9

る化合物が好適には挙げられる。これらの例示した好適な塩基性物質でアニオン性基の少なくとも一部をイオン化することにより、カルボキシラート基の対イオンは、アンモニウムイオン（塩基性含窒素複素環化合物のプロトン化カチオンを含む）、アルカリ金属イオンからなる群から選ばれるカチオンとなる。どが挙げられる。

【0041】本発明で用いられるカーボンブラック（以下、単に顔料と称する場合がある）は、水性媒体に粒子として分散可能なものであれば良い。形態としては、粉末状、顆粒状あるいは塊状の乾燥顔料でも良く、ウェットケーキやスラリーでも良い。カーボンブラックにはその製法や表面処理の違い等により、これを蒸留水に分散した場合にさまざまなpH値を示すが、本発明ではカーボンブラック10部を蒸留水100部に分散させたとき、6～8のpHを示すカーボンブラックが特に好適に使用できる。

【0042】本発明の水性顔料分散体は、少なくともカーボンブラック、アニオン性基含有有機高分子化合物、塩基性物質および水からなる混合物を分散装置により分散する工程を含むプロセスによって製造することができる。

【0043】製造プロセスに組み込み得るその他の工程の例としては、予備分散工程、溶解工程、希釈工程、蒸留工程、遠心分離工程、酸析工程、濾過工程、再分散工程、pH調整工程、充填工程等が挙げられる。

【0044】予備分散工程の例には、溶液状態または溶融状態の樹脂と顔料を混合、分散し、スラリー状、ペースト状もしくはマスター・バッチまたはチップと呼ばれる固体状態にする工程等がある。溶解工程の例には、固体状のアニオン性基含有有機高分子化合物を有機溶剤、好ましくは水溶性有機溶剤中、または塩基性物質を含む水性媒体中に溶解させる工程、もしくはアニオン性基含有有機高分子化合物の水溶性有機溶剤溶液を塩基性物質を含む水性媒体中に溶解させる工程等がある。

【0045】蒸留工程の例には、分散工程において有機溶剤を使用した場合にこれを除去する工程、所望の固形分濃度にするため余剰の水を除去する工程等がある。遠心分離工程の例には、水性記録液としての使用適性に悪影響を及ぼす分散体中の粗大粒子を除去する工程等がある。

【0046】酸析工程の例には、分散工程で得られた水性分散体に塩酸、硫酸、酢酸等の酸を加えて酸性化し、塩基と塩を形成することによって溶解状態にあるアニオン性基含有有機高分子化合物を顔料粒子表面に析出させる工程等がある。この工程により顔料とアニオン性基含有有機高分子化合物との相互作用を高めることができ。その結果、顔料がアニオン性基含有有機高分子化合物の濃密な層によって被覆される。これにより、顔料がアニオン性基含有有機高分子化合物によって被覆された、いわゆるマイクロカプセル化顔料が水性媒体中に分散し

(6)

10

ている形態を取らせることができ、水性分散体として、分散到達レベルや分散安定性等の物性面や耐溶剤性等の使用適性の面で、より優れた特性を發揮させることができる。

【0047】濾過工程の例には、遠心分離工程と同様に分散体中の粗大粒子をカートリッジフィルター、メンブランフィルターにより除去する工程、前述した酸析工程後に固形分をフィルタープレス、ヌッチャ式濾過装置、加圧濾過装置等により濾過する工程等がある。

10

【0048】再分散工程の例には、酸析工程、濾過工程によって得られた固形分に塩基性物質および必要により水や添加物を加えて再び分散体とする工程がある。それによりアニオン性基含有有機高分子化合物中のイオン化したアニオン性基の対イオンを分散工程で用いたものから変更することができる。

20

【0049】また、分散工程において水溶性有機溶剤を併用することができ、それにより分散工程における液粘度を低下させることができる場合がある。水溶性有機溶媒の例としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチル

20

ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、等のケトン類；メタノール、エタノール、2-ブロパノール、2-メチル-1-ブロパノール、1-ブタノール、2-メトキシエタノール、等のアルコール類；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、等のアミド類が挙げられ、とりわけ炭素数が3～6のケトンおよび炭素数が1～5のアルコールからなる群から選ばれる化合物を用いるのが好ましい。これらの水溶性有機溶剤はアニオン性基含有有機高分子化合物溶液として用いられても良く、別途独立に分散混合物中に加えられても良い。

30

【0050】分散工程において用いることのできる分散装置として、既に公知の種々の方式による装置が使用でき、特に限定されるものではないが、例えば、スチール、ステンレス、ジルコニア、アルミナ、窒化ケイ素、ガラス等でできた直径0.1～10mm程度の球状分散媒体の運動エネルギーを利用する方式、機械的攪拌による剪断力を利用する方式、高速で供給された被分散物流束の圧力変化、流路変化あるいは衝突に伴って発生する力を利用する方式、等の分散方式を探ることができる。

40

【0051】本発明においてアニオン性基含有有機高分子化合物が架橋性基を含有している場合、例えばアクリル酸2, 3-エポキシプロピル、アクリル酸2, 3-エポキシプロピル、アクリル酸2, 3-エポキシプロピル、メタクリル酸2, 3-エポキシプロピル、メタクリル酸2, 3-エポキシプロピル、メタクリル酸2, 3-エポキシプロピル、メタクリル酸2, 3-エポキシプロピル等のエポキシ基を有する不飽和脂肪酸類の少なくとも1以上からなるモノマーを含んだ共重合体である場合には、水性分散体製造プロセスにおいて開環反応させ、架橋させることができる。

50

(7)

11

【0052】架橋工程は、分散工程以降の任意の段階で行うことができるが、本発明の水性顔料分散体の特徴である高度の分散安定性を十分発揮させるためには、貯蔵、輸送、実使用時には架橋反応が完結していることが好ましく、遠心分離等によって水性分散体中の粗粒を除去する工程以前に完結させておくことが特に好ましい。

【0053】尚、有機溶剤を低減または除去するための蒸留工程において、架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物の架橋性基を架橋させて、架橋部分を有するアニオン性基含有有機高分子化合物とすることが好ましい。

【0054】開環反応温度は80～140℃程度が好ましい。反応温度は低すぎる場合には反応速度が遅く、反応完結に長時間を要するため、顔料粒子同士が融着して凝集体を形成しやすくなる。反応温度が高すぎる場合には、顔料粒子同士の融着や顔料粒子自体の成長が起こり、いずれにしても好ましくない。反応温度が分散体の沸点より高くなる場合には加圧反応装置を用いる必要がある。

【0055】本発明の水性顔料分散体は、公知慣用の用途にいずれも使用できるが、例えばこれを含有する水性記録液は、最も好ましい用途のひとつである。

【0056】本発明の記録液は、少なくともカーボンブラックおよびアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体に、水溶性有機溶剤、水等を混合して調製される。本発明の技術的効果を損なわない範囲において、必要に応じて、界面活性剤、水溶性樹脂、防腐剤、粘度調整剤、pH調整剤、キレート化剤等を添加することもできる。

【0057】記録液の調整に用いることのできる水溶性有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、2-メチル-1-ブロパノール、1-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エタノール、2-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]エタノール等のアルコール類；1,2-エタンジオール、1,2-ブロパンジオール、1,2-ブタジオール、2,3-ブタンジオール、2,2'-オキシビスエタノール、2,2'-エチレンジオキシビス(エタノール)、チオジエタノール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール等の多価アルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルn-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエтан、1,2-ジエトキシエтан、2,2'-オキシビス(2-メトキシエтан)、

12

2,2'-オキシビス(2-エトキシエтан)、2,2'-エチレンジオキシビス(2-メトキシエтан)、2,2'-エチレンジオキシビス(2-メトキシエтан)等のエーテル類が挙げられる。記録液中の水溶性有機溶剤の含有割合は、50重量%以下が好ましく、5～40重量%の範囲が特に好ましい。

【0058】本発明の記録液に添加しても良い界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、両性イオン性、非イオン性のいずれの活性剤でも良い。

10 【0059】アニオン性界面活性剤の例としては、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、半硬化牛脂脂肪酸ナトリウム、等の脂肪酸塩類；ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸トリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、オクタデシル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類；ノニルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のベンゼンスルホン酸塩類；ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物等のナフタレンスルホン酸塩類；スルホコハク酸ジドデシルナトリウム、スルホコハク酸ジオクタデシルナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類；ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸トリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、ポリオキシエチレンオクタデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレン硫酸エステル塩類；ドデシルリン酸カリウム、オクタデシルリン酸ナトリウム等のリン酸エステル塩類等が挙げられる。

20 【0060】カチオン性界面活性剤の例としては、酢酸オクタデシルアンモニウム、ヤシ油アミン酢酸塩等のアルキルアミン塩類；塩化ドデシルトリメチルアンモニウム、塩化オクタデシルトリメチルアンモニウム、塩化ジオクタデシルジメチルアンモニウム、塩化ドデシルベンジルジメチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩類が挙げられる。

30 【0061】両性イオン性活性剤の例としては、ドデシルベタイン、オクタデシルベタイン等のアルキルベタイン類；ドデシルジメチルアミノキシド等のアミノキシド類等が挙げられる。

40 【0062】非イオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクタデシルエーテル、ポリオキシエチレン(9-オクタデセニル)エーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンフェニルエーテル類；ポリ酸化エチレン、コ-ポリ酸化エチレン酸化プロピレン等のオキシラン重合

(8)

13

体類；ソルビタンドデカン酸エステル、ソルビタンヘキサデカン酸エステル、ソルビタンオクタデカン酸エステル、ソルビタン（9-オクタデセン酸）エステル、ソルビタン（9-オクタデセン酸）トリエステル、ポリオキシエチレンソルビタンドデカン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンヘキサデカン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンオクタデカン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンオクタデカン酸トリエステル、ポリオキシエチレンソルビタン（9-オクタデセン酸）エステル、ポリオキシエチレンソルビタン（9-オクタデセン酸）トリエステル等のソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビトール（9-オクタデセン酸）テトラエステル等のソルビトール脂肪酸エステル類；グリセリンオクタデカン酸エステル、グリセリン（9-オクタデセン酸）エステル等のグリセリン脂肪酸エステル類が挙げられる。これらの非イオン性活性剤の中でもHLBが1.4以上のものが特に好ましい。

【0063】本発明の水性記録液に添加されても良い水溶性樹脂の例としては、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、アラビアゴム、フィッシュグリュー、アルギン酸、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチセルロース、ポリ酸化エチレン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、アクリル酸エステル-アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0064】水溶性樹脂は、定着性や粘度調節、速乾性を挙げる目的で、必要に応じて使用されるものであり、記録液に使用する場合の記録液中の水溶性樹脂の含有割合は、0～30重量%が好ましく、0～20重量%が特に好ましい。

【0065】本発明の水性記録液は、サインペン、マーカー等の文具類や各種プリンタ、プロッタ類のインクとして好適に使用することができ、とりわけ、その優れた分散性、分散安定性を生かしてインクジェット用インクとして好適に使用することができる。

【0066】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例及び比較例において、「部」および「%」は、「重量部」および「重量%」を表す。

【0067】<合成例1>（架橋基を有さないアニオン性基含有有機高分子化合物の合成）

攪拌装置、滴下装置、温度センサー、および上部に窒素導入装置を有する環流装置を取り付けた反応容器を有する自動重合反応装置（重合試験機DSL-2AS型、森産業（株）製）の反応容器にメチルエチルケトン1,000部を仕込み、攪拌しながら反応容器内を窒素置換した。反応容器内を窒素雰囲気に保ちながら75℃に昇温

(8)

14

させた後、滴下装置よりメタクリル酸n-ブチル350部、アクリル酸n-ブチル130部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル150部、メタクリル酸170部、スチレン200部および「ペーブチルO」（有効成分ペルオキシ2-エチルヘキサン酸t-ブチル、日本油脂（株）製）80部の混合液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で15時間反応を継続させて、酸価110、ガラス転移温度（計算値）40℃、重量平均分子量22,100のアニオン性基含有有機高分子化合物A-1の溶液を得た。反応終了後、樹脂溶液の不揮発分を50%に調整した。

【0068】同様にして酸価90のアニオン性基含有有機高分子化合物A-2、酸価70のアニオン性基含有有機高分子化合物A-3、酸価50のアニオン性基含有有機高分子化合物A-4の溶液を得た。

【0069】<合成例2>（架橋基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物の合成）

合成例1と同様にして、メタクリル酸n-ブチル200部、アクリル酸ブチル250部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル150部、メタクリル酸170部、スチレン200部、メタクリル酸2,3-エポキシプロピル30部を反応させ、酸価110、ガラス転移温度（計算値）27℃、重量平均分子量22,400のアニオン性基含有有機高分子化合物溶液B-1を得た。

【0070】同様にして酸価90のアニオン性基含有有機高分子化合物B-2、酸価70のアニオン性基含有有機高分子化合物B-3の溶液を得た。

【0071】<実験例1>冷却用ジャケットを備えた混合槽に、合成例で得たアニオン性基含有有機高分子化合物、20%水酸化ナトリウム水溶液、水およびカーボンブラック（三菱カーボン#960；三菱化学（株）製）を仕込み、攪拌、混合した。ここでそれぞれの仕込量は、カーボンブラックが1,000部、アニオン性基含有有機高分子化合物はカーボンブラックに対し所定の比率となる量、20%水酸化ナトリウム水溶液はアニオン性基含有有機高分子化合物の酸価が90%中和される量、水は混合液の不揮発分を30%とするのに必要な量である。

【0072】混合液を直径0.3mmのジルコニアビーズを充填した分散装置（SCミルSC100/32型、三井鉱山（株）製）に通し、循環方式により6時間分散した。分散装置の回転数は2700回転/分とし、冷却用ジャケットには冷水を通して分散液温度が40℃以下に保たれるようにした。

【0073】分散終了後、混合槽より分散原液を抜き取り、次いで水10,000部で混合槽および分散装置流路を洗浄し、分散原液と合わせて希釈分散液を得た。ガラス製蒸留装置に希釈分散液を入れ、メチルエチルケトンの全量と水の一部を留去し、濃縮分散液を得た。

【0074】尚、アニオン性基含有有機高分子化合物と

(9)

15

して、架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物の場合は、蒸留終了後、さらに1時間還流状態を維持し、架橋反応を完結させた。

【0075】室温まで放冷後、濃縮分散液に攪拌しながら10%塩酸を滴下してpH3.5に調整したのち、固形分をヌッヂ式濾過装置で濾過、水洗した。ケーキを容器に採り、アニオン性基含有有機高分子化合物の酸価が95%中和される量の20%水酸化カリウム水溶液と水200部を加え、分散攪拌機(TKホモディスパ20型、特殊機化工業(株)製)にて再分散した。遠心分離器(50A-I型、(株)佐久間製作所)にて粗大粒子を除去したのち、不揮発分を調整して不揮発分20%の水性顔料分散体を得た。

【0076】<実験例2>(インクジェットプリンタ用水性記録液の安定性評価)

実験例1で得られた水性顔料分散体を用い、特開平6-122846公報記載の実施例2を参考にしてサーマル方式インクジェットプリンタ用インクを調整した。インク組成を以下に示す。

【0077】

水性顔料分散体

25部

16

グリセリン	8部
エチレングリコール	5部
エタノール	5部
エマルゲン120(花王(株)製) 0.05部	
水	57部

【0078】このようにして調製したインクについて、サーマル方式のインクジェットプリンタ(BJC-600J型、キヤノン(株)製)にて普通紙にベタ地を印字し、OD値を測定した。また、インクの平均粒径とその分散安定性を評価した。平均粒径はレーザードップラ式粒度分析計マイクロトラック(UPA150型、リーズ&ノースロップ社製)で測定したメディアン径をもって平均粒径とした。結果を表に示す。OD値としては1.3以上あることが望ましい。

【0079】尚、表中、p.p.tとは、沈降物があることを意味し、表中の酸価は、架橋型の場合には、架橋前の架橋性基を有するアニオン性基含有有機高分子化合物の酸価として表示した(架橋後の酸価は、70~95の範囲であった。)。

【0080】

【表1】表 1

20

(10)

17

18

樹脂	酸価	樹脂量 (対顎料 %)	OD値	平均分散粒径	
				調製直後 [nm]	70°C, 3日後 [nm]
架橋型	70	0.15	1.32	ppt	-
		0.18	1.24	400.9	529.7
		0.20	1.19	196.7	200.3
		0.25	1.07	124.5	152.2
		0.30	1.07	103.0	104.6
		0.35	1.02	100.9	98.2
		0.40	1.00	116.9	94.7
	90	0.15	1.62	ppt	-
		0.18	1.60	349.9	496.7
		0.20	1.54	180.0	184.0
		0.25	1.54	141.8	122.8
		0.30	1.38	134.5	122.7
		0.35	1.07	132.5	117.5
		0.40	1.02	189.7	104.0
	110	0.15	1.51	305.8	345.6
		0.18	1.41	233.3	244.4
		0.20	1.26	144.9	132.6
		0.25	1.12	126.2	120.4
		0.30	1.08	115.7	119.7
		0.35	1.03	111.2	104.9
		0.40	1.03	110.7	108.7

【0081】

\* \* 【表2】表 1 (つづき)

樹脂	酸価	樹脂量 (対顎料 %)	OD値	平均分散粒径	
				調製直後 [nm]	70°C, 3日後 [nm]
130	130	0.15	1.34	243.8	263.6
		0.18	1.20	125.5	132.3
		0.20	1.13	116.3	103.2
		0.25	1.06	112.8	104.2
		0.30	1.06	101.8	101.3
		0.35	0.98	106.1	100.3
		0.40	1.00	95.0	93.3

【0082】

【表3】表 2

(11)

19

20

樹脂	酸価	樹脂量 (対顔料 %)	OD値	平均分散粒径	
				調製直後 [nm]	70°C, 3日後 [nm]
非架橋型	50	0.15	1.48	312.4	347.2
		0.20	1.28	285.9	235.7
		0.25	1.22	259.1	186.6
		0.30	1.14	207.3	180.2
		0.35	1.12	154.7	149.8
		0.40	1.10	136.1	139.1
		0.45	1.07	125.1	116.7
	70	0.15	1.70	201.9	231.9
		0.20	1.49	148.0	131.9
		0.25	1.42	131.8	124.7
		0.30	1.41	114.5	111.5
		0.35	1.42	102.3	100.4
		0.40	1.38	98.0	96.2
		0.45	1.13	97.6	93.4
	100	0.15	1.48	172.6	160.4
		0.20	1.45	150.8	130.8
		0.25	1.28	115.8	120.1
		0.30	1.21	109.7	99.1
		0.35	1.18	95.4	88.8
		0.40	1.14	97.9	87.2
		0.45	1.09	93.1	87.8

【0083】

\* \* 【表4】表 2 (つづき)

樹脂	酸価	樹脂量 (対顔料 %)	OD値	平均分散粒径	
				調製直後 [nm]	70°C, 3日後 [nm]
	130	0.15	1.49	140.1	165.5
		0.20	1.25	123.2	103.2
		0.25	1.21	116.9	99.0
		0.30	1.14	113.8	103.0
		0.35	1.06	102.5	100.9
		0.40	1.04	96.3	86.3
		0.45	1.00	91.4	82.7

【0084】

【発明の効果】本発明のカーボンブラックの水性分散体は、用いる樹脂の架橋部分有無、樹脂酸価及び樹脂／カーボンブラック重量割合を特定な範囲となる様に選択したので、分散体の黒色度と分散性および分散安定性に優

れるという格別顯著な効果を奏する。従って、インクジエットプリンタ用インク等の記録液に使用した場合には、印字濃度と貯蔵安定性に優れた記録液を与え、鮮明な画像を形成することができる。

(12)

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/16	
11/16		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

F ターム(参考) 2C056 EA04 FC01  
2H086 BA53 BA55 BA59 BA62  
4J037 AA02 CC16 CC29 DD24 EE03  
EE08 EE28 EE43 FF05 FF15  
FF23  
4J039 AD10 BA04 BD03 BE01 CA06  
EA19 EA44 EA48 GA24